

L4 ANSWER 1 OF 3 WSCA COPYRIGHT 2003 PAINT RESEARCH on STN

ACCESSION NUMBER: 241498 WSCA

DOCUMENT NUMBER: 87-01498

TITLE: Lactone-modified epoxy
(meth)acrylate resins.

PATENT ASSIGNEE: DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES

SOURCE: Japanese Unexamined Patent, 4 pp: Jap. Pat. Gaz. 1986,
Vol 86 No 27, Gp G, 31.

PATENT INFORMATION: JP 61108623

DOCUMENT TYPE: Patent

LANGUAGE: Japanese

ABSTRACT: Low viscosity compsns. for electron beam- or
UV-curable coatings, adhesives, printing inks, etc.
are obtained by reacting an epoxy resin having
hydroxyl groups with caprolactone and then with
(meth)acrylic acid.

CLASSIFICATION CODE: 80 Radiation Curing

INDEX TERM: Epoxy/Acrylates: modified, radiation-curable;
Lactones: epoxy/acrylates modified by;
Radiation-curable Compositions: epoxy/acrylates
(modified)

SUPPLEMENTARY TERM: electron beam-curable compsn

CHEMICAL NAME: ACRYLIC ACID; EPOXY RESIN; CAPROLACTONE; HYDROXYL
GROUP; METHACRYLIC ACID

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-108623

⑤ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	④ 公開 昭和61年(1986)5月27日
C 08 G 59/17		6946-4J	
59/40		6946-4J	
// C 08 F 2/46			
299/02	1 0 3	6714-4J	
C 09 D 3/58		6516-4J	
11/10	1 0 8	6770-4J	
C 09 J 3/16		7102-4J	
審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)			

④ 発明の名称 変性エポキシ(メタ)アクリレート樹脂

① 特 願 昭59-231958

② 出 願 昭59(1984)11月2日

⑦ 発 明 者 村 井 孝 明 大竹市玖波4の11の7

⑧ 発 明 者 興 津 清 大竹市玖波4の11の7

⑨ 出 願 人 ダイセル化学工業株式 堺市鉄砲町1番地
会社

⑩ 代 理 人 弁理士 古 谷 馨

明 細 書

(従来技術)

1. 発明の名称

変性エポキシ(メタ)アクリレート樹脂

2. 特許請求の範囲

水酸基を有するエポキシ樹脂97～5重量部に、
ε-カプロラクトン3～95重量部を反応させエ
ポキシ樹脂の水酸基にε-カプロラクトンを開
環重合させて得られたラクトン変性エポキシ樹
脂において、エポキシ基の全部又は一部にア
クリル酸又はメタクリル酸を反応させて得られ
たラクトン変性エポキシアクリレート又はラク
トン変性エポキシメタクリレート樹脂。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は粘度が低く、優れた可撓性を有し、
かつ水酸基の反応性が利用できる反応性の優
れた第1級水酸基を有する変性エポキシアクリ
レート又は変性エポキシメタクリレート樹脂お
よびその製造方法に関する。

エポキシ樹脂のエポキシ基にアクリル酸やメ
タクリル酸を開環反応させたエポキシ(メタ)
アクリレート樹脂にはビスフェノールA型エポ
キシ(メタ)アクリレート樹脂をはじめとして
種々のものがあり、その(メタ)アクリレート
基の優れた反応性を利用して多様な用途に用
いられている。

例えば、スチレンに溶かしたエポキシ(メタ)
アクリレート樹脂を有機過酸化物を用いてラジ
カル重合させることにより耐食用FRPやレジ
ンコンクリート関係の用途に用いられている。
また、スチレン又はアクリル酸エステルのような
反応性希釈剤に溶かしたエポキシ(メタ)ア
クリレート樹脂を増感剤の存在下で紫外線等を
照射することにより、あるいは増感剤なしで電
子線を照射することにより、極く短時間に硬化
させることができ、塗料、接着剤、印刷インキ
用ビヒクル、ソルダーレジストインキ、凸版材、
モルタル床ライニング、塩ビタイルコーティン

グ等の用途に用いられている。

(発明が解決しようとする問題点)

併しながらエポキシ(メタ)アクリレート樹脂はこのように多くの用途に利用されているにもかかわらず、硬くてもろく、かつ粘度が高く、作業性が悪いという種々の欠点があった。

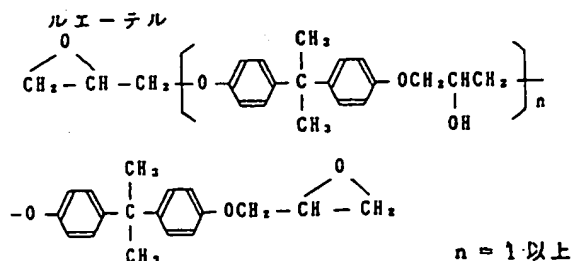
従来、エポキシアクリレート樹脂に可撓性を付与する手段として主に可塑剤を添加する方法が採られているが、可塑剤のブリードおよび耐水性、耐熱性等の物性を低下させる欠点があった。

(問題点を解決するための手段)

そこで本発明者は、かかるエポキシ(メタ)アクリレート樹脂の欠点を改良し、エポキシ(メタ)アクリレート樹脂の可能性をさらに広げんと鋭意研究した結果、ε-カプロラクトン変性エポキシ樹脂に(メタ)アクリル酸を反応させて得たラクトン変性エポキシ(メタ)アクリレート樹脂は、適度の可撓性が付与されるとともに粘度が大幅に低下し、更に反応性の悪い

与している点で可塑剤を添加する外部可塑方法と異なり、可塑剤のブリード現象もなく、また諸物性の低下も殆ど認められない。またエポキシアクリレート樹脂は一般に高粘度であるため、皮膚刺激性の強い低沸のアクリル酸エステル等を希釈剤として多量に用いる必要があるが、本発明の変性エポキシアクリレート樹脂は低粘度であるため皮膚刺激性の強い低沸のアクリル酸エステル等の希釈剤の使用量を少なくすることが可能であり、作業性の向上をはかることが出来る。

本発明に用いる水酸基を有するエポキシ樹脂としてはエピクロロヒドリンとビスフェノールAから製造される次の構造を有するジグリシジルエーテル

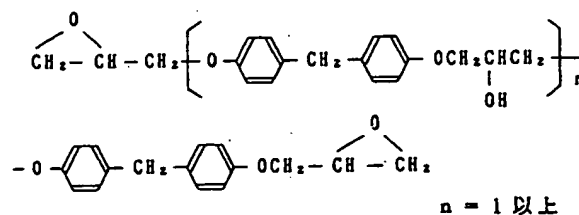


第2級水酸基の全部又は一部はラクトン側鎖末端の反応性の大きい第1級水酸基となり、しかも剛直な樹脂骨格から離れたところに第1級水酸基が存在するため、この水酸基と硬化剤との反応性が利用できることを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明は水酸基を有するエポキシ樹脂97～5重量部にε-カプロラクトン3～95重量部を反応させエポキシ樹脂の水酸基にε-カプロラクトンを開環重合させることによって得られるラクトン変性エポキシ樹脂において、エポキシ基の全部又は一部にアクリル酸又はメタクリル酸を反応させて得られたラクトン変性エポキシアクリレート又はラクトン変性エポキシメタクリレート樹脂および製造方法を提供するものである。

本発明の変性エポキシ(メタ)アクリレート樹脂はε-カプロラクトンがエポキシ樹脂の第2級の水酸基の全部又は一部に付加して得られたエポキシアクリレート樹脂に可撓性を付

或いはエピクロロヒドリンとビスフェノールFから製造される次の構造を有するジグリシジルエーテル



或いは多塩基酸とエピクロロヒドリンから合成されるジグリシジルエステル等を用いることができる。

ε-カプロラクトンはシクロヘキサノンを経過酸でバイヤービリカー反応によって酸化することにより工業的に製造されている。本発明に於いてはε-カプロラクトン以外のラクトン類或いはラクタム類を共重合させることもできる。

本発明に使用されるラクトン変性エポキシ樹脂に占めるエポキシ樹脂の割合は合計100重量部中97～5重量部、好ましくは95～30重量部を用いる。その理由は多すぎる場合は目的とする

充分な可撓性を得ることができず、反対に少なすぎる場合は樹脂が柔らかくなりすぎるからである。

エポキシ樹脂の第2級水酸基へのε-カプロラク톤の開環重合は100～240℃で、好ましくは120～200℃で行う。

100℃より低い場合は反応速度が小さく、また240℃より高い場合はε-カプロラク톤が沸騰し反応系外に逃げてしまうからである。この反応には触媒を用いることが好ましい。触媒としてはテトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトラエチルチタネート等のチタン化合物、オクチル酸スズ、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズラウレート等の有機スズ化合物、さらには塩化第1スズ、臭化第1スズ、ヨウ化第1スズ等を用いることができる。

特に分子量分布のせまいものを得たいときは塩化第1スズを用いるのが好ましい。使用量は反応温度によって異なるが、一般には1000ppm～0.01ppm、好ましくは500ppm～0.2ppmを用い

る。

反応は無溶剤で行ってもよいし、トルエン、キシレン等の活性水素を持たない溶媒中に行ってもよい。但し、エステル結合を有する溶媒は一般に好ましくない。なぜなら、反応中にポリカプロラク톤のエステル基とエステル交換反応を起し、エポキシ樹脂に結合していないポリカプロラク톤が生成するおそれがあるからである。

塩化スズを触媒に用いるときは、エステル交換反応を殆ど促進しないので、エステル系の溶媒を用いることも可能である。しかし、チタン系の触媒を用いるときは、エステル交換反応をも促進するため、特にエステル系溶媒はさけるのが望ましい。

本発明のラクトン変性エポキシ(メタ)アクリレート樹脂は上記ラクトン変性エポキシ樹脂とアクリル酸又はメタクリル酸とをエポキシ基の開環触媒の存在又は非存在下に必要に応じて重合禁止剤、溶媒又は反応性希釈剤の存在下で

加熱反応することによって得られたものであり、従ってエポキシ基が開環して生成する未変性の水酸基が必ず存在する。

(効果)

本発明のラクトン変性エポキシ(メタ)アクリレート樹脂は粘度が低く、優れた可撓性を有し、かつ水酸基の反応が利用できる反応性の優れた第1級水酸基を有しており、このラクトン変性エポキシ(メタ)アクリレート樹脂をスチレンに溶かし、有機過酸化物を用いてラジカル重合させることにより、耐食用FRPやレジンコンクリート関係の用途に用いることができる。またスチレン又はアクリル酸エステルのような反応性希釈剤に溶かしたラクトン変性エポキシ(メタ)アクリレート樹脂を増感剤の存在下で紫外線等を照射することにより、或いは増感剤なしで電子線を照射することにより、極く短時間に硬化させることができ、塗料、接着剤、印刷インキ用ビヒクル、ソルダーレジストインキ、凸版材、モルタル床ライニング、塩ビタイルコ

ーティング等の用途に用いることができる。

(実施例)

本発明のラクトン変性エポキシ(メタ)アクリレート樹脂について以下例を挙げて説明するが、これらによって本発明を限定するものではない。例中、部は重量部を意味する。

比較例1

空気導入管、温度計、冷却管、滴下ロート、攪拌装置を備えた5ツ口フラスコにアラルダイト6071(チバ社製エポキシ樹脂の商品名、エポキシ当量450～500)930部、重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル0.54部を仕込み、空気を流しながら反応温度を85±5℃に保ち、アクリル酸144部および触媒としてトリエチルアミン1.07部を約2時間で滴下した。滴下終了後約90℃で約24時間反応させることにより酸価3.38mgKOH/g、オキシラン酸素0.09%、粘度約200万cp/25℃の樹脂を得た。

実施例1

窒素導入管、温度計、冷却管、攪拌装置を備

えた4ツ口フラスコにアラルグイト6071を900部、ε-カプロラクトン100部、テトラブチルチタネート0.01部を仕込み、180℃で5時間反応させることにより、未反応ε-カプロラクトン0.3wt%、エポキシ当量520の固形樹脂を得た。

次に比較例と同じ装置内に上記ラクトン変性エポキシ樹脂780.2部及びハイドロキノンモノメチルエーテル0.44部を仕込み、空気を流しながら反応温度を85±5℃に保ち、アクリル酸108部およびトリエチルアミン0.44部を約2時間で滴下した。滴下終了後約90℃で約24時間反応させることにより、酸価4.20mgKOH/g、オキシラン酸素0.09%、粘度約100万cp/25℃の樹脂を得た。

実施例2

実施例1と同じ装置内にアラルグイト6071を500部、ε-カプロラクトン500部、テトラブチルチタネート0.01部を仕込み、180℃で約7時間反応させることにより、未反応ε-カプロラクトン0.4wt%、エポキシ当量940の固形樹脂

を得た。

次に比較例と同じ装置内に上記ラクトン変性エポキシ樹脂940部及びハイドロキノンモノメチルエーテル0.51部を仕込み、空気を流しながら反応温度を85±5℃に保ち、アクリル酸72部およびトリエチルアミン1.01部を約2時間で滴下した。滴下終了後約90℃で約24時間反応させることにより、酸価3.51mgKOH/g、オキシラン酸素0.05%、粘度約50万cp/25℃の樹脂を得た。

応用例1～3

上記比較例1で得たエポキシアクリレート樹脂および実施例1、2で得たラクトン変性エポキシアクリレート樹脂に代表的な希釈モノマー、増感剤を組み合わせ、鉄基板上に15μmの厚さに塗布しUV照射して硬化塗膜を得た。その結果を表-1に示す。

表 - 1

	応用例1	応用例2	応用例3
エポキシアクリレート樹脂	比較例1 50	実施例1 50	実施例2 50
トリメチロールプロパントリアクリレート	30	30	30
ペンタエリスリトールトリアクリレート	10	10	10
N-ビニルピロリドン	10	10	10
増感剤 (α-1)	2	2	2
粘度(cp/25℃)	1490	1030	780
指 触 乾 燥	5秒以下	5秒以下	5秒以下
硬 化 時 間	5秒以下	5秒以下	5秒以下
表 面 硬 度	2H	2H	H
密 着 性	良好	良好	良好
屈 曲 性	不良	良好	良好

注-1) ベンジルジメチルケタール

硬化条件：高圧水銀ランプ（出力80W/cm）